

# 11 水素の化合物 イオン性と分子性 三中心結合

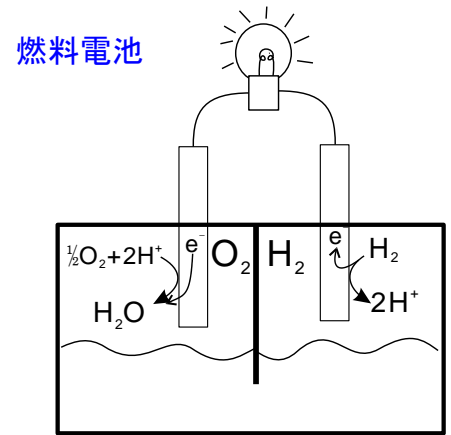
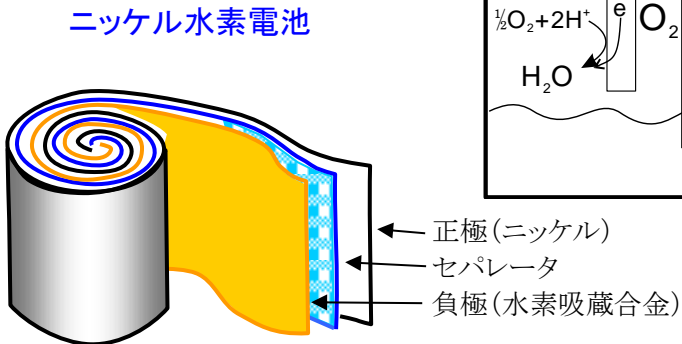
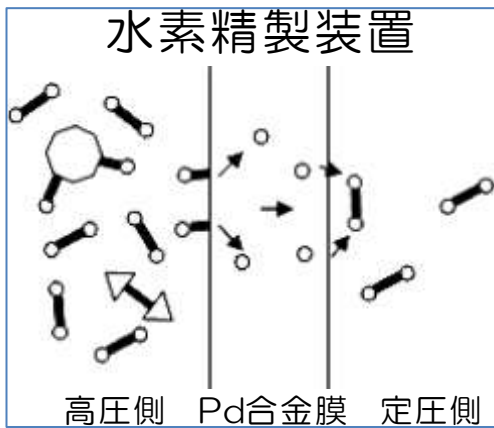
水素の性質 沸点 20K 爆発限界 4-75%

製造法 石油・天然ガスの水蒸気改質 日本生産量 約  $5 \times 10^8 \text{m}^3$  (40万t)/年

水素化物の種類 (分類は目安)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	(Be)	(Be は共有性水素化物となる)										B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
塩類似水素化物		遷移金属水素化物										共有性水素化物				

## 遷移金属水素化物



## 共有性水素化物と IUPAC 母体命名 (18 族は参考)

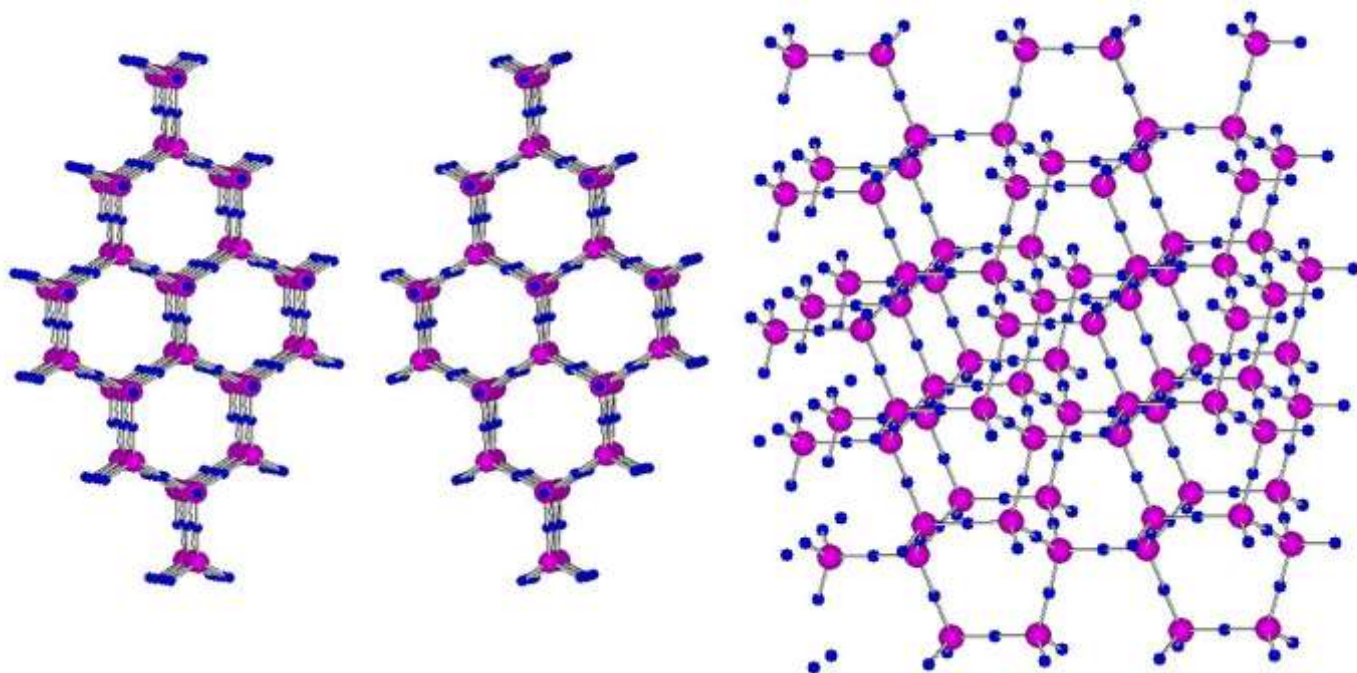
14 族	沸点	15 族	沸点	16 族	沸点	17 族	沸点	18 族	沸点
メタン CH <sub>4</sub>	105	(アザン) NH <sub>3</sub>	240	(オキシダン) H <sub>2</sub> O	373	(フルオラン) HF	290	Ne	30
シラン SiH <sub>4</sub>	140	ホスファン PH <sub>3</sub>	190	スルファン H <sub>2</sub> S	240	(クロラン) HCl	195	Ar	80
ゲルマン GeH <sub>4</sub>	160	アルサン AsH <sub>3</sub>	200	セラン H <sub>2</sub> Se	250	(ブロマン) HBr	200	Kr	100
スタンナン SnH <sub>4</sub>	180	スチバン SbH <sub>3</sub>	220	テルラン H <sub>2</sub> Te	275	(ヨーダン) HI	210	Xe	120

## 水素結合

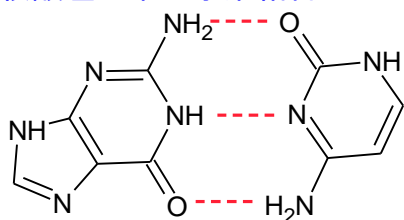
水素結合と共有結合のエネルギー (右表 kJ/mol)

原子の種類	水素結合	共有結合
S...H	7	350
N...H	17	390
O...H	22	460
F...H	29	570

## 水と氷

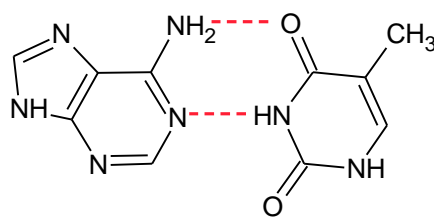


## 核酸塩基中の水素結合



Guanine

Cytosine

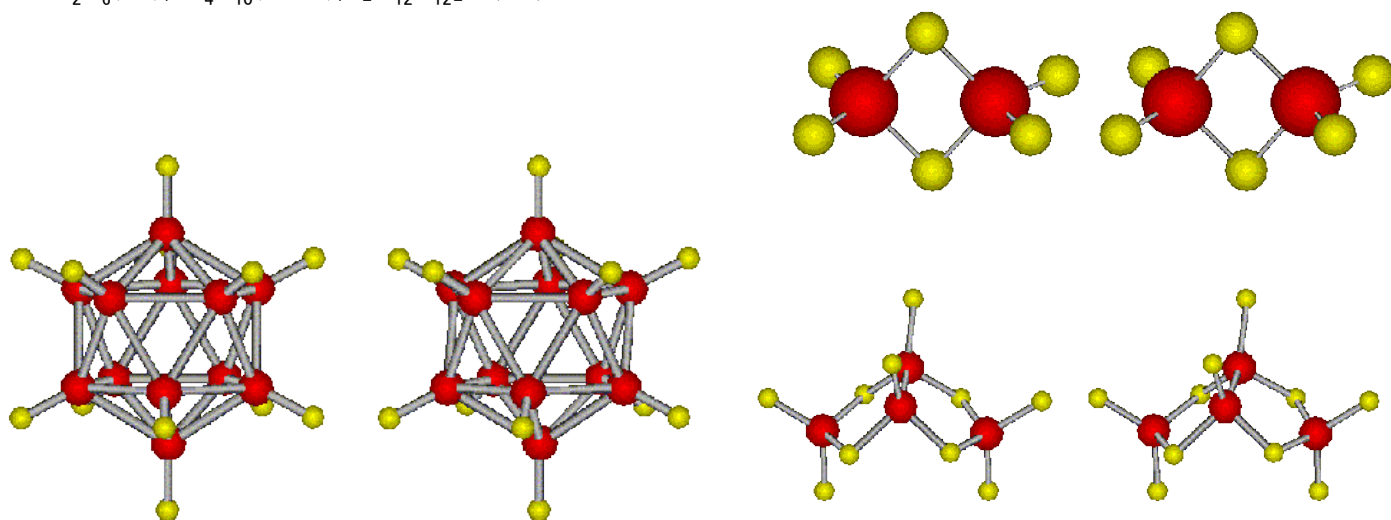


Adenine

Thymine

## ホウ素の水素化物

$B_2H_6$ (右),  $B_4H_{10}$ (右下),  $[B_{12}H_{12}]^-$ (下)





四面体の頂点方向を向いた形となっており、その点ではダイヤモンドの炭素の並びと似ている。しかしダイヤモンドとは異なり、結晶には左の図のように正六角形の穴があいている。右図は左図を横方向から見た図であり、酸素原子がイス型の6員環を形成していることが分かる。図では水素には両側に2本の結合がでているように見えるが、そのうち1本は共有結合で1本は水素結合である。どこが水素結合でどこが共有結合かは、結晶中にランダムになっている。このように氷の結晶は比較的スカスカな構造となっているために、同じ0°Cで比べると液体の水よりも比重が小さいのである。

### 水素結合

水素結合も共有結合の特殊な形の1つである。電気陰性度の大きな酸素や窒素原子と主に水素の間に例えば右図のように生じる。通常の共有結合に比べてはるかに弱い(結合エネルギーは数十分の一)、水などの分子が分子量の割に沸点の高いことはこの結合のためである。資料中のグラフを見れば貴ガスの沸点が分子量とともに大きくなっているのに対し、15-17族の原子の水素化物については、例えば水やアンモニア、さらにフッ化水素が高周期の元素の水素化物( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HCl}$  など)に比べて沸点が高いことが分かる。また、タンパク質やDNAなど生物を形作る分子の構造や性質において、水素結合は決定的な役割を果たしている。図には4つの核酸塩基間の水素結合を示した。

三中心結合 ホウ素の水素化物は、不思議な構造のものが多く知られている。例えば  $\text{BH}_3$  はボランと呼ばれるが、実際には  $\text{BH}_3$  分子(気体)はあまり安定ではなく、二量体  $\text{B}_2\text{H}_6$  ジボラン(これも気体で沸点-92°C)として存在している。このジボランの6つの水素の内2つは結合手が二本でいて両方のホウ素に結合する(架橋)という変わった水素原子となっている。通常の共有結合(二中心二電子結合)では、電子2つを2つの原子が共有するが、ジボランの架橋水素のまわりは価電子2つで3つの原子を結合せねばならず、このような結合を三中心二電子結合と呼ぶ。

ジボランの場合、

二中心二電子結合 → 4つ(末端の4つの水素とホウ素の結合)

三中心三電子結合 → 2つ

いずれの結合も価電子を2つずつ使用するので、これらの結合に使用される価電子は $(4+2) \times 2 = 12$ 個となる。一方ジボランが保有している価電子を勘定すると、

$\text{B} \rightarrow 3 \times 2 = 6$

$\text{H} \rightarrow 1 \times 6 = 6$  合計 12 個となって上の必要数と一致する。

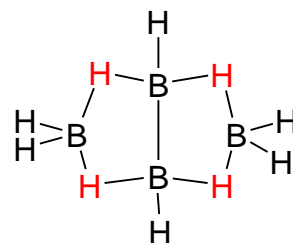
ジボラン以外にここでは  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  と  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^-$  の例を示した。

$\text{B}_4\text{H}_{10}$  の構造を平面的に書くと右のようになる。赤で示した水素原子は三中心二水素結合の水素である。結合に関わる電子数を数えると

$\text{B-H-B}$  三中心二電子結合(4つ)  $2 \times 4 = 8$

$\text{B-H}$  二中心二電子結合(6つ)  $2 \times 6 = 12$

$\text{B-B}$  二中心二電子結合(1つ)  $2 \times 1 = 2$  となって合計 22 個の電子が必要となる。この数が  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  の価電子の総数と一致しているかは自分で確かめてみよう。



### 無機化合物の命名法補足

AとBが結合した無機物質は、Aの方が陽性(陽イオンになりやすい)とすると、AB と書かれ、日本語では「B 化A」または、「B 酸 A」のように後ろから呼ばれる。というところまではすでに示した。

例 塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  塩化水素  $\text{HCl}$

硫酸カリウム  $\text{K}_2\text{SO}_4$  過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  テトラフルオロホウ酸ナトリウム  $\text{NaBF}_4$

水素化カルシウム( $\text{CaH}_2$ ) 塩類似水素化物の場合 H は-1価の陰イオンなのでこうなる。

遷移金属の場合は酸化数を明示的に示すためにカッコ書きで酸化数をそえることが多い。

例 ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

結晶溶媒(結晶ができる場合に水などの溶媒分子も一緒に取り込んだもの)は「 $\cdot$ 」の後に示す。

例 炭酸ナトリウム十水和物  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

## 問題

1. 水素化物を3つに分類し、それぞれ実例、応用例を2つずつ挙げよ。講義で言っていない場合調べて見よ)
2. 水素結合を持つ生体分子を調べよ。
3.  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$  について3中心2電子結合、2中心2電子結合がそれぞれ何個あるか、また両結合の数の和と価電子数を比較せよ。